

#4
JC972 U.S. PRO
09/770229
01/29/01

日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application:

2000年 4月21日

出願番号
Application Number:

特願2000-120877

出願人
Applicant(s):

信越化学工業株式会社

2000年 9月 8日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造

出証番号 出証特2000-3072039

【書類名】 特許願

【整理番号】 20000065

【提出日】 平成12年 4月21日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C03B 20/00

【発明者】

【住所又は居所】 群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社 精密機能材料研究所内

【氏名】 阿部 淳

【発明者】

【住所又は居所】 群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社 精密機能材料研究所内

【氏名】 萬徳 伸康

【発明者】

【住所又は居所】 群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社 精密機能材料研究所内

【氏名】 牧川 新二

【発明者】

【住所又は居所】 群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社 精密機能材料研究所内

【氏名】 江島 正毅

【特許出願人】

【識別番号】 000002060

【氏名又は名称】 信越化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100102532

【弁理士】

【氏名又は名称】 好宮 幹夫

【電話番号】 03-3844-4501

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 043247

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9506287

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 フッ素ドープ石英ガラス母材の製造方法及びこの方法で製造されたフッ素ドープ石英ガラス母材

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも多孔質ガラス微粒子を堆積して多孔質ガラス母材を製造し、該多孔質ガラス母材にフッ素含有ガス雰囲気下で焼結処理を施して透明化するフッ素ドープ石英ガラス母材の製造方法において、前記堆積する多孔質ガラス母材の密度を、 $0.15\text{ g/cm}^3 \sim 0.4\text{ g/cm}^3$ とすることを特徴とするフッ素ドープ石英ガラス母材の製造方法。

【請求項2】 前記多孔質ガラス微粒子は、 SiC_{14} を火炎加水分解して堆積することを特徴とする請求項1に記載したフッ素ドープ石英ガラス母材の製造方法。

【請求項3】 前記多孔質ガラス母材を製造した後、該多孔質ガラス母材の密度を測定し、該密度の値に応じて、焼結処理でのフッ素含有ガスの含有量、焼結速度、及び焼結温度を調整することを特徴とする請求項1又は請求項2に記載したフッ素ドープ石英ガラス母材の製造方法。

【請求項4】 前記フッ素ドープ石英ガラス母材の屈折率分布が外周に向って小さくなるようにフッ素をドープすることを特徴とする請求項1乃至請求項3のいずれか1項に記載したフッ素ドープ石英ガラス母材の製造方法。

【請求項5】 請求項1乃至請求項4のいずれか1項に記載した方法で製造されたことを特徴とするフッ素ドープ石英ガラス母材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、フッ素ドープ石英ガラス母材の製造方法及びこの方法で製造されたフッ素ドープ石英ガラス母材に関するものであり、特に、ハイパワーレーザ用のレーザガイドファイバ、レンズ、マスク等に用いられるフッ素ドープ石英ガラス母材の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

大出力YAGレーザ光の伝搬に用いられる石英ガラスファイバには、図1に示すように、屈折率分布（プロファイル）形状の違う、SI（Step Index）型（図1（a））、GI（Graded Index）型（図1（b））の2種類がある。SI型では、屈折率がコアとクラッドの境界でステップ状に急激に変化しており、レーザ光はコア・クラッド界面を全反射しながら伝搬する。これに対し、GI型では、プロファイルが連続的であるため、レーザ光は連続的な屈折率によりコア中心軸の周りを蛇行しながら伝搬する。

【0003】

このような伝搬形態の違いはファイバ伝送後のビーム強度分布に大きな影響を与える、GI型では入射光の強度分布が比較的保存されるため、図2に示すように、伝搬後のビームは中心部の強度分布がSI型の2倍程度になる。このようなビーム強度分布の違いにより、GI型ではSI型と比べて優れた切断特性が得られる。

【0004】

また、GI型は溶接においてもより深い溶け込みが得られる。例えば、難加工材であるアルミニウム合金の場合には、さらにパワー密度の影響が大きく、SI型では全く溶けないような条件でも、パワー密度の高いGI型を用いると深い溶け込みが得られる。このように、GI型は、特性上優れているため、近年、需要が非常に高まっている。

【0005】

しかしながら、GI型はSI型に比べてそのプロファイルを制御して製造することが難しく、製造に時間がかかり、生産性が低いことが欠点であった。さらに、一般にGI型はコア材料にGeを添加しているため、耐光強度が純石英のSI型より低いと言われており、ハイパワーYAGレーザには強度劣化という問題があった。

【0006】

また、次世代半導体露光技術で使用される真空紫外域のマスク、レンズ材等にF添加石英ガラスが有効であることが示されている（特開平10-67521号）。

公報、及びFluorine-doped SiO_2 glasses for F_2 excimer laser optics: fluorine content and color-center formation (OPTICS LETTERS/Vol. 24, No. 22/Nov. 1999) 参照)。

【0007】

このように、F添加石英ガラスは、耐光性において優れたガラスであることがわかる。

しかしながら、上記従来技術では、ガラス中に所望量のFを添加して所望の屈折率分布を得るための方法については十分な検討がなされていない。従って、例えばYAGレーザガイドでは屈折率分布をG I型にすることが好ましく、また半導体露光用マスク等に使用するには全体に亘って屈折率を均一にすることが好ましいとされるが、従来このような所望の屈折率及び屈折率分布を得ることは困難であった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記問題点に鑑みなされたものであり、石英ガラス中にフッ素をドープする技術として、所望の屈折率及び屈折率分布を持つハイパワーレーザ用のレーザガイドファイバ、レンズ、マスク等を製造することができるフッ素ドープ石英ガラス母材の製造方法及びこの方法で製造されたフッ素ドープ石英ガラス母材を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するため、本発明は、少なくとも多孔質ガラス微粒子を堆積して多孔質ガラス母材を製造し、該多孔質ガラス母材にフッ素含有ガス雰囲気下で焼結処理を施して透明ガラス化するフッ素ドープ石英ガラス母材の製造方法において、前記堆積する多孔質ガラス母材の密度を、 $0.15 \text{ g/cm}^3 \sim 0.4 \text{ g/cm}^3$ とすることを特徴とするフッ素ドープ石英ガラス母材の製造方法である（請求項1）。

【0010】

このように、多孔質ガラス微粒子を堆積して多孔質ガラス母材を製造するときに、堆積する多孔質ガラス母材の密度を、 $0.15\text{ g/cm}^3 \sim 0.4\text{ g/cm}^3$ とすれば、次に多孔質ガラス母材をフッ素含有ガス雰囲気下で焼結処理して透明ガラス化する際に、適切にフッ素をドープし、所望の屈折率及び屈折率分布、例えばG I型の屈折率分布や均一な屈折率を持つフッ素ドープ石英ガラス母材を製造することができる。

【0011】

この場合、前記多孔質ガラス微粒子は、 SiCl_4 を火炎加水分解して堆積することが好ましい（請求項2）。

このように、 SiCl_4 を原料として火炎加水分解して多孔質ガラス微粒子を堆積させれば、堆積する多孔質ガラス母材の密度を、 $0.15\text{ g/cm}^3 \sim 0.4\text{ g/cm}^3$ とすることが容易になり、結果としてフッ素をドープし易くなる。

【0012】

また、この場合、前記多孔質ガラス母材を製造した後、該多孔質ガラス母材の密度を測定し、該密度の値に応じて、焼結処理でのフッ素含有ガスの含有量、焼結速度、及び焼結温度を調整することが好ましい（請求項3）。

このように、多孔質ガラス母材を製造した後、多孔質ガラス母材の密度を測定し、この密度の値に応じて、焼結処理でのフッ素含有ガスの含有量、焼結速度、及び焼結温度を調整することにより、正確に所望の屈折率及び屈折率分布を持つフッ素ドープ石英ガラス母材を効率的に製造することができる。

【0013】

そして、前記フッ素ドープ石英ガラス母材の屈折率分布が外周に向って小さくなるようにフッ素をドープすることができる（請求項4）。

屈折率分布が外周に向って小さくなるようにフッ素をドープすれば、確実にG I型の屈折率分布を得ることができる。

【0014】

また、上記に記載した方法で製造されたフッ素ドープ石英ガラス母材は、精度

よく所望の屈折率及び屈折率分布、例えばG I型の屈折率分布もしくは均一な屈折率を持つフッ素ドープ石英ガラス母材となる（請求項5）。

従って、G I型の屈折率分布を持つフッ素ドープ石英ガラス母材を線引きして、諸特性に極めて優れたハイパワーレーザ用のレーザガイドファイバを得ることができる。また、均一な屈折率を持つフッ素ドープ石英ガラス母材から、高品質、高耐光性のレンズ、マスク等を得ることができる。

【0015】

【発明の実施の形態】

次に、本発明を添付した図面を参照して説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

本発明者等は、ガラス中に所望量のFを添加して所望の屈折率及び屈折率分布を持つフッ素ドープ石英ガラス母材を得るために、多孔質ガラス微粒子を堆積させた多孔質ガラス母材の密度に着目し、この密度を所定値の範囲内とすることによって、焼結処理においてフッ素を簡単かつ正確にドープすることができることを見出し、諸条件を精査して本発明を完成するに至ったものである。

【0016】

以下の説明は、フッ素ドープ石英ガラス母材について行うが、母材の構造、特性に関する記載については、このフッ素ドープ石英ガラス母材から得られる、ハイパワーレーザ用のレーザガイドファイバ、レンズ、マスク等にもそのまま適用されるものである。

【0017】

ここで、本発明のフッ素ドープ石英ガラス母材の製造方法を図3に基づき説明する。

図3（a）は、VAD法により多孔質ガラス微粒子を堆積して多孔質ガラス母材を製造する方法、図3（b）は、この多孔質ガラス母材をフッ素含有ガス雰囲気下で焼結処理する方法の一例を示す概略説明図である。

【0018】

本発明のフッ素ドープ石英ガラス母材の製造方法においては、図3（a）のように、特にVAD法等を好適に用いることができる。まず、多孔質ガラス微粒子

を堆積して多孔質ガラス母材1を製造する。具体的には、ガラス原料ガス、可燃性ガス、及び助燃性ガスをバーナ4に供給し、火炎加水分解により多孔質ガラス微粒子を発生させ、これを出発部材に堆積して多孔質ガラス母材1を得る。

【0019】

このとき、多孔質ガラス母材の密度を、 $0.15\text{ g/cm}^3 \sim 0.4\text{ g/cm}^3$ とする。より好ましくは $0.2\text{ g/cm}^3 \sim 0.3\text{ g/cm}^3$ とする。

密度が 0.15 g/cm^3 より小さければ、多孔質ガラス母材の製造そのものが難しくなったりすることがある。また、 0.4 g/cm^3 より大きければ、フッ素が中心部に入り込めないためにほとんどドープされず、中心部がガラス化されないことがある。

【0020】

従って、 $0.15\text{ g/cm}^3 \sim 0.4\text{ g/cm}^3$ の密度であれば、焼結処理で適切にフッ素がドープされた、所望のG I型の屈折率分布や均一な屈折率にすることができる。

【0021】

また、バーナ4にはガラス原料ガスとしてハロゲン化珪素化合物を流し、火炎加水分解して多孔質ガラス微粒子を堆積させる。ハロゲン化珪素化合物としては、 HSiCl_3 、 HSiCl_2 等を用いることができるが、中でも SiCl_4 を用いるのが好ましく、堆積する多孔質ガラス母材の密度を、 $0.15\text{ g/cm}^3 \sim 0.4\text{ g/cm}^3$ の範囲内に調整することが容易になる。

【0022】

また、ガラス原料ガスをキャリヤガスと共に供給してもよい。キャリヤガスとしては、 Ar 、 N_2 等の不活性ガス等、及び O_2 ガス等の助燃性ガスが挙げられる。可燃性ガス及び助燃性ガスとしては、それぞれ例えば H_2 ガス及び O_2 ガス等が挙げられる。

【0023】

上記バーナ4の火炎中にてガラス原料を加水分解することによりガラススト (ガラス微粒子の堆積物) 2を生成する。すなわち、可燃性ガスと助燃性ガスに

より酸水素火炎が形成され、この火炎中にハロゲン化珪素等のガラス原料ガスを導入することによりガラス原料ガスが加水分解され、酸化珪素（即ちガラススト）を生成する。このようにして、純粋シリカからなる多孔質ガラス母材1ができる。

【0024】

このとき、ガラスストを作る段階でH₂ガス等の量を調整したりガラス原料ガスを選択したりすることによって、発熱量（火炎の温度）の小さい条件にすれば、多孔質ガラス母材の密度は低くなり、また大きい条件にすれば、密度は高くなる。

ここで、得られた多孔質ガラス母材の密度を測定する。

密度の測定は、スト外径を外径測定器等の測定手段により測定し、スト長とスト重量より、下記の式（1）から該多孔質ガラス母材の密度を算出する。

$$\text{密度} \rho = \text{スト重量} / (\pi / 4 \times \text{スト外径}^2 \times \text{スト長}) \dots (1)$$

【0025】

次に、図3（b）に示すように、多孔質ガラス母材1にチャンバ3内に配置し、フッ素含有ガス雰囲気下で焼結処理を施し、透明ガラス化を行う。

このとき、多孔質ガラス母材の密度の値に応じて、フッ素含有ガスの含有量（濃度）、多孔質ガラス母材1がヒータ等の加熱源5を通過する速度、すなわち焼結速度、及び焼結温度（ガラス化温度）を調整することができる。

【0026】

フッ素含有ガス雰囲気としては、SiF₄、SF₆、フレオン等のフッ素含有ガスのみの雰囲気、あるいはHe等の不活性ガスと前記フッ素含有ガスの混合雰囲気等が挙げられる。

【0027】

例えば、多孔質ガラス母材の密度が0.2 g/cm³～0.3 g/cm³であって、屈折率分布をG I型に形成するには、フッ素含有ガス（SiF₄）の含有量2%、焼結速度7 mm/min、焼結温度1330°Cとすればよい。

この焼結温度は通常設定される温度であるが、フッ素含有ガスの含有量は従来の方法より少なく、また焼結速度は従来の方法における速度（3 mm/min）

の1.5倍以上の速度である。

【0028】

このように調整することにより、上記範囲内の多孔質母材の密度であれば、雰囲気中のフッ素は多孔質ガラス母材の外周に多くドープされるが、中心に向うにつれて少なくなり、中心部にはほとんどドープされないうちにガラス化を行うことができる。

従って、フッ素のドープ量が径方向に渡って外側を多く内側を少なくなるようにすることによって、多孔質ガラス母材の屈折率分布が外周に向って小さくなるようにフッ素をドープし、G I型のプロファイルを得ることができる。

【0029】

一方、多孔質ガラス母材の密度が $0.2\text{ g/cm}^3 \sim 0.3\text{ g/cm}^3$ であって、屈折率を均一に形成するには、フッ素含有ガス (SiF_4) の含有量 100%、焼結速度 4 mm/min 、焼結温度 1330°C とすればよい。

このように調整することにより、多孔質ガラス母材の外周から中心部まで均一にフッ素がドープされるため、均一な屈折率のプロファイルとすることができる。

【0030】

また、多孔質ガラス母材の密度が、例えば 0.4 g/cm^3 のように上記範囲より高ければ、中心部までガラス化されないことがあるため、屈折率を均一に形成することはできない。

【0031】

このように、密度が $0.15\text{ g/cm}^3 \sim 0.4\text{ g/cm}^3$ の範囲内にある多孔質ガラス母材に密度の値に応じて焼結処理を施すことにより、多孔質ガラス母材1はフッ素がドープされ、高精度で所望の屈折率及び屈折率分布を持つフッ素ドープ石英ガラス母材を得ることができる。

【0032】

【実施例】

次に本発明を実施例および比較例により説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

(実施例1)

図3に示す方法でフッ素ドープ石英ガラス母材を製造した。

まず、VAD法により多孔質ガラス母材1を作製した(図3(a))。回転している石英棒の下方のバーナ4から酸水素炎を吹き付け、これと共にSiCl₄をガラス原料ガスとして火炎加水分解して多孔質ガラス微粒子を堆積させ、上方に引き上げて多孔質ガラス母材1を形成した。得られた多孔質ガラス母材の密度は、0.22g/cm³であった。

【0033】

次に、図3(b)に示すように、ヘリウムガスとフッ素含有ガス(SiF₄)の混合ガス雰囲気下で(フッ素含有ガスの含有量2%)、多孔質ガラス母材1が加熱源5を通過する速度を7.0mm/min、焼結温度を1330°Cとして、多孔質ガラス母材1に適切にフッ素をドープし、焼結処理を施して焼結させ、透明ガラス化した。

【0034】

製造されたフッ素ドープ石英ガラス母材の屈折率のプロファイルを図4に示した。図4に示したように、このフッ素ドープ石英ガラス母材の屈折率は、GI型のコアロッドのプロファイルになっていることが判る。

【0035】

次いで、このコアロッドの外側にクラッドを形成し、レーザガイドファイバ用のフッ素ドープ石英ガラス母材を得た。

製造されたフッ素ドープ石英ガラス母材の屈折率のプロファイルを図5に示した。図5に示したように、このプロファイルはGI型で、レーザガイドファイバとして好適なプロファイルになっていることが判る。

【0036】

(実施例2)

フッ素含有ガス(SiF₄)雰囲気下で(フッ素含有ガスの含有量100%)、多孔質ガラス母材1が加熱源5を通過する速度を4.0mm/minとして、焼結処理を施した以外は実施例1と同様にしてフッ素ドープ石英ガラス母材を製造した(尚、クラッドの形成はしていない)。

製造されたフッ素ドープ石英ガラス母材の屈折率のプロファイルを図6に示した。図6に示したように、このフッ素ドープ石英ガラス母材の屈折率は、全体に亘って均一なプロファイルになっていることが判る。

【0037】

(比較例1)

図3に示す方法でフッ素ドープ石英ガラス母材を製造した。

まず、VAD法により多孔質ガラス母材1を作製した(図3(a))。回転している石英棒の下方のバーナ4から酸水素炎を吹き付け、これと共にテトラメトキシシランをガラス原料ガスとして火炎加水分解して多孔質ガラス微粒子を堆積させ、上方に引き上げて多孔質ガラス母材1を形成した。得られた多孔質ガラス母材の密度は、 0.42 g/cm^3 であった。

【0038】

このとき得られた多孔質ガラス母材の密度が 0.42 g/cm^3 と高いが、これは原料であるテトラメトキシシランそのものの燃焼の発熱量が大きく、多孔質ガラス微粒子が堆積される際に焼き絞められたためと考えられる。

【0039】

次に、図3(b)に示すように、フッ素含有ガス(SiF_4)雰囲気下で(フッ素含有ガスの含有量100%)、多孔質ガラス母材1が加熱源5を通過する速度を 4.0 mm/min 、焼結温度を 1330°C として、多孔質ガラス母材1にフッ素をドープすべく、焼結処理を施して焼結させ、透明ガラス化した。このとき、多孔質ガラス母材の外側表面はガラス化したが、中心部はガラス化しなかった。

【0040】

この原因としては、多孔質ガラス母材の密度が高く、中心部までフッ素含有ガス(SiF_4)が入り込めなかつたためであると考えられる。その結果、中心部は純石英で焼結温度(ガラス化温度)に達せず、未焼結のままになってしま。これは、 SiF_4 ガスが石英ガラスの焼結温度(ガラス化温度)を下げる効果があるために、ガスが到達した母材外側では 1330°C でガラス化するが、ガスが到達しなかつた母材中心部の純石英ガラスでは 1450°C 程度まで高温にし

ないとガラス化しないことによるものである。

【0041】

尚、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

【0042】

例えば、本発明の方法を実施するにあたっては、フッ素ドープ石英ガラス母材の製造方法にはVAD法を用いたが、OD法により製造してもよい。

また、上記実施例においては、クラッドを1段しか設けなかったが、本発明はこれに限定されるものではなく、クラッドを2段、3段と設けてもよい。

【0043】

【発明の効果】

以上説明したように、少なくとも多孔質ガラス微粒子を堆積して多孔質ガラス母材を製造し、該多孔質ガラス母材にフッ素含有ガス雰囲気下で焼結処理を施して透明ガラス化するフッ素ドープ石英ガラス母材の製造方法において、堆積する多孔質ガラス母材の密度を、 $0.15\text{ g/cm}^3 \sim 0.4\text{ g/cm}^3$ とすることにより、精度よくフッ素をドープし、所望の屈折率及び屈折率分布、例えばG I型の屈折率分布や均一な屈折率を持つフッ素ドープ石英ガラス母材を製造することができる。

従って、所望の屈折率及び屈折率分布のフッ素ドープ石英ガラス母材の製造における歩留りを大幅に向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

S I型及びG I型ファイバの屈折率分布（プロファイル）を示した図である。

(a) S I型ファイバ、(b) G I型ファイバ

【図2】

S I型及びG I型ファイバのビーム強度分布を示した図である。

(a) S I型ファイバ、(b) G I型ファイバ

【図3】

(a) (b) は、VAD法を利用して、フッ素ドープ石英ガラス母材を製造する方法を示した概略説明図である。

【図4】

実施例1で製造されたフッ素ドープ石英ガラス母材の屈折率プロファイルを示した図である。

【図5】

実施例1で製造されたコアロッドの外側にクラッドを形成したレーザガイドファイバ用のフッ素ドープ石英ガラス母材の屈折率プロファイルを示した図である。

【図6】

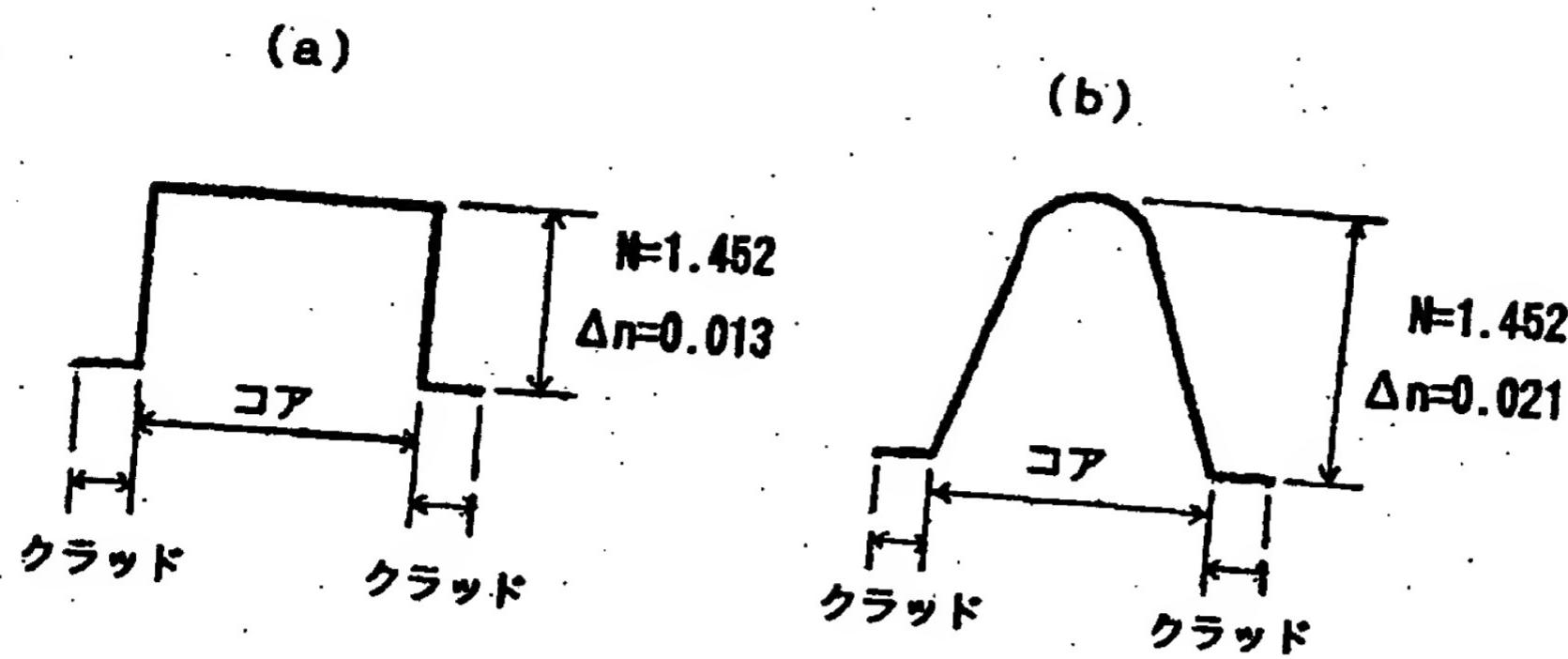
実施例2で製造されたフッ素ドープ石英ガラス母材の屈折率プロファイルを示した図である。

【符号の説明】

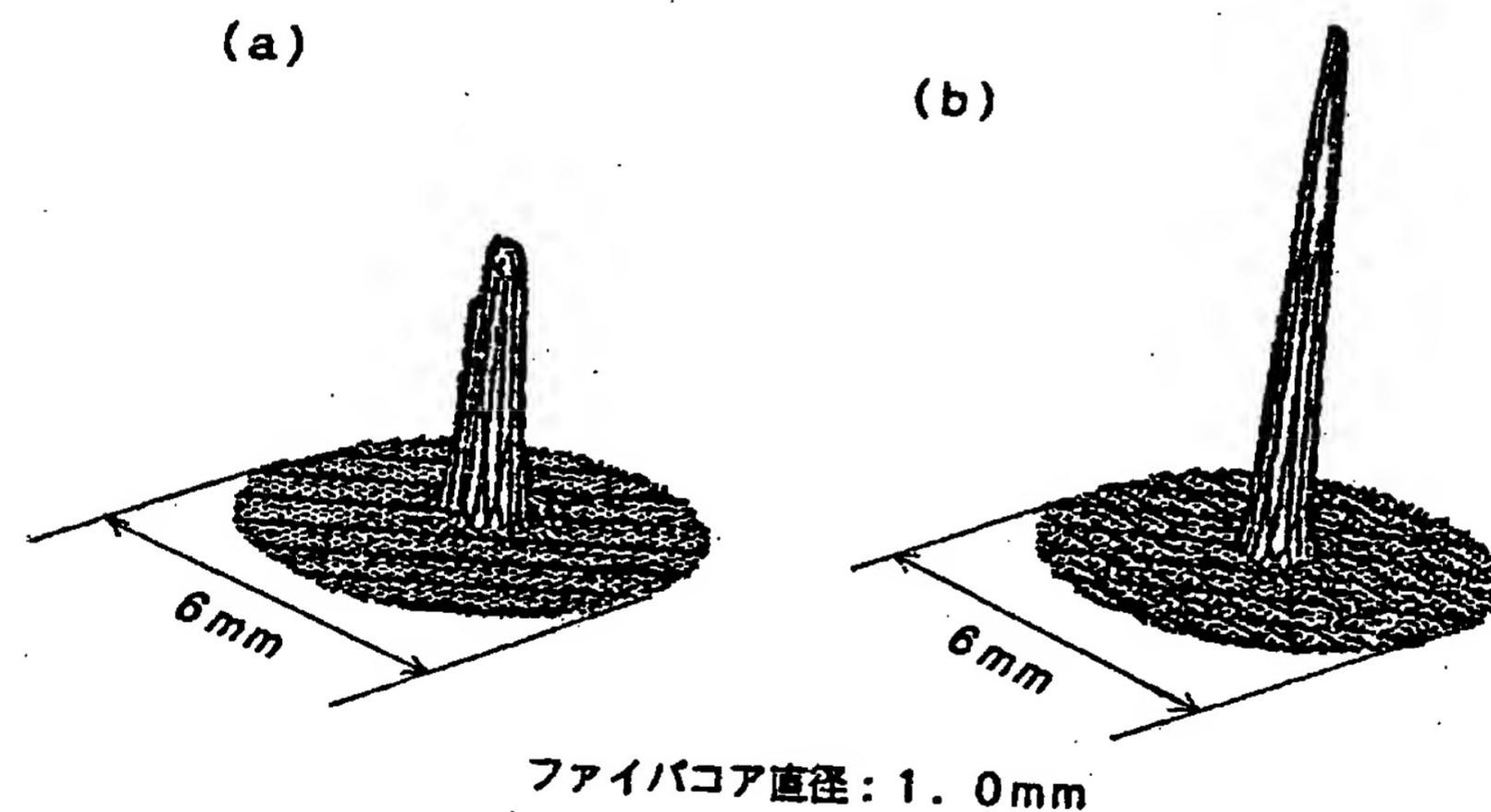
- 1 …多孔質ガラス母材、 2 …ガラスストート、 3 …チャンバ、 4 …バーナ、
5 …加熱源。

【書類名】 図面

【図1】

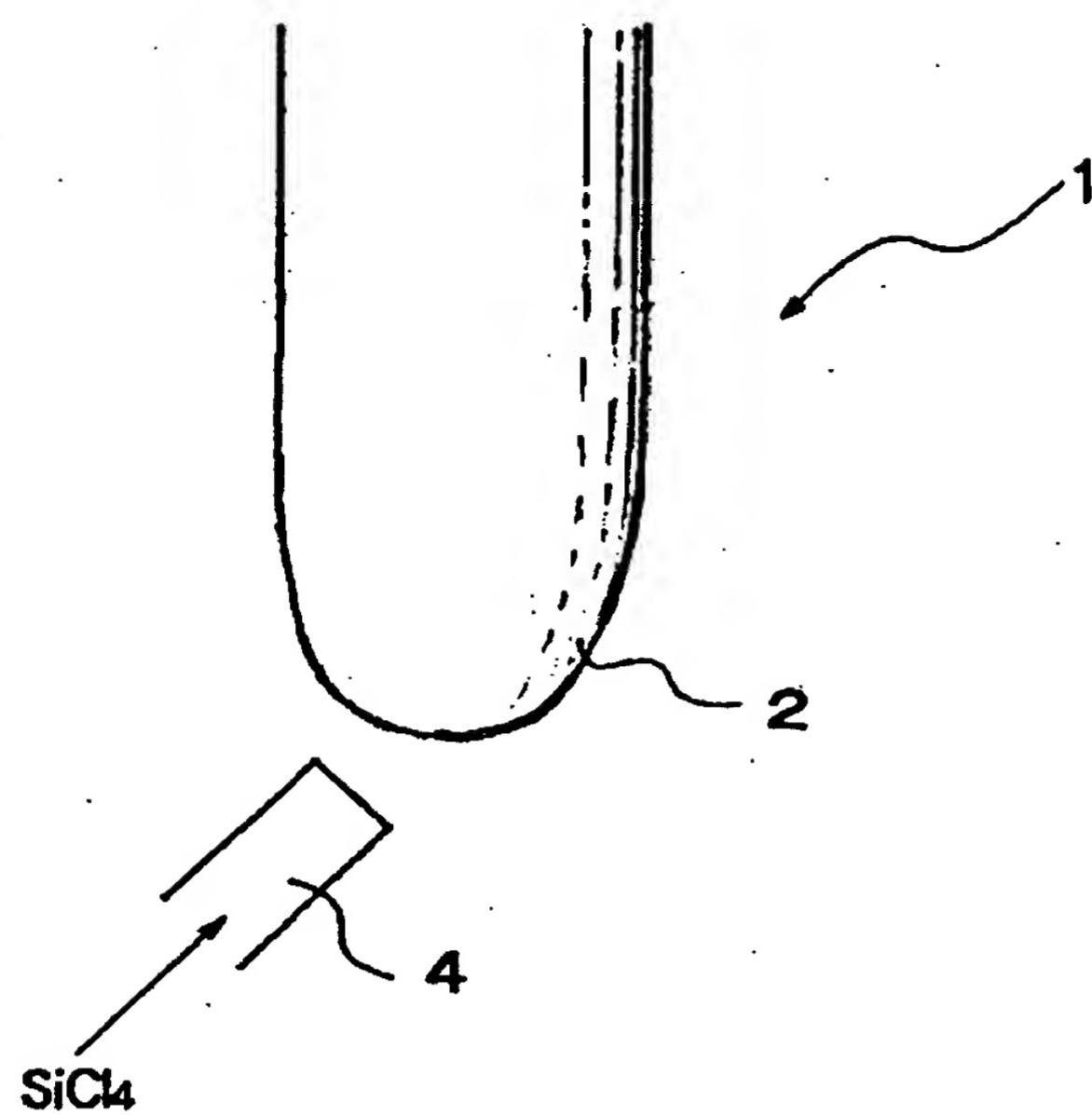


【図2】

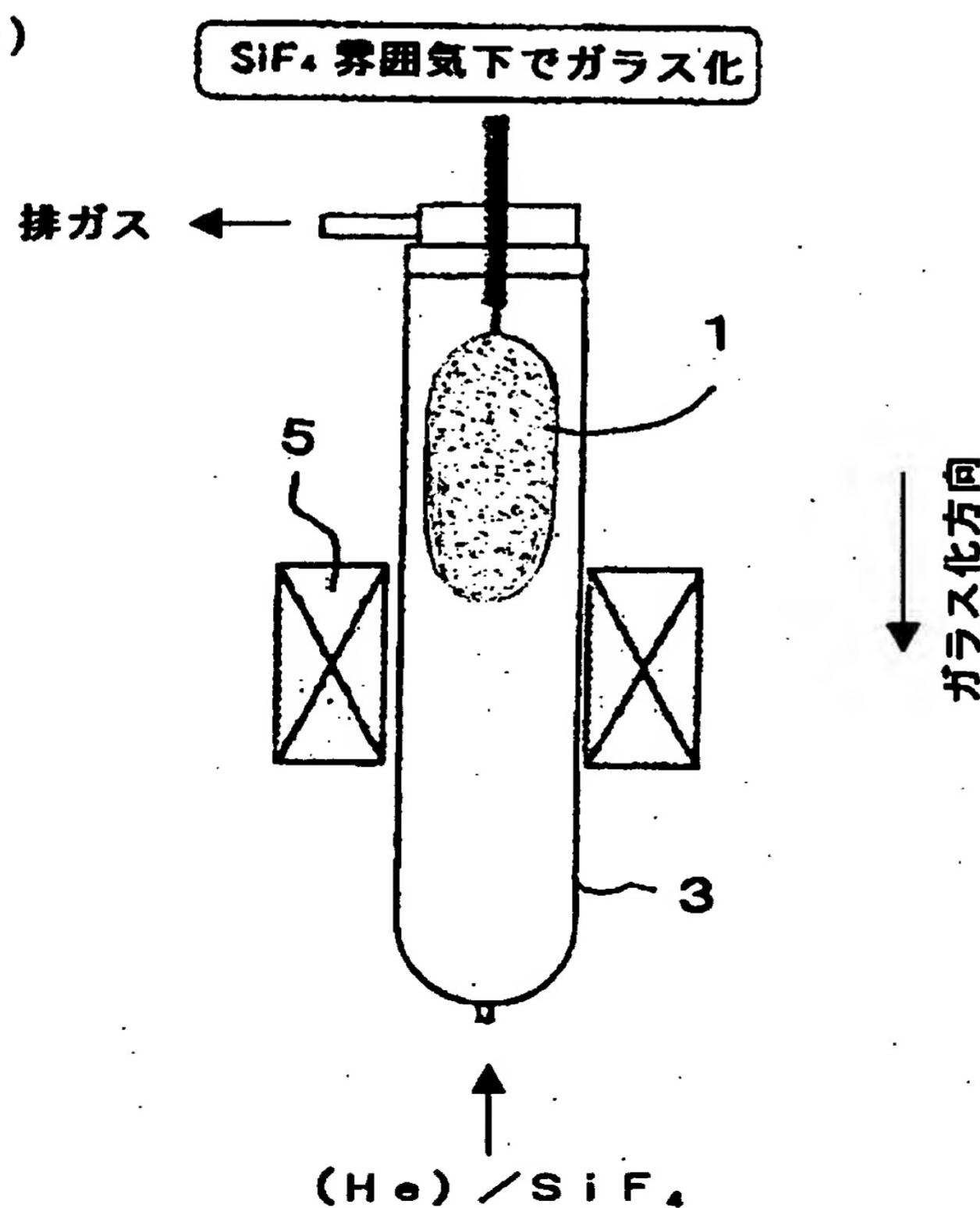


【図3】

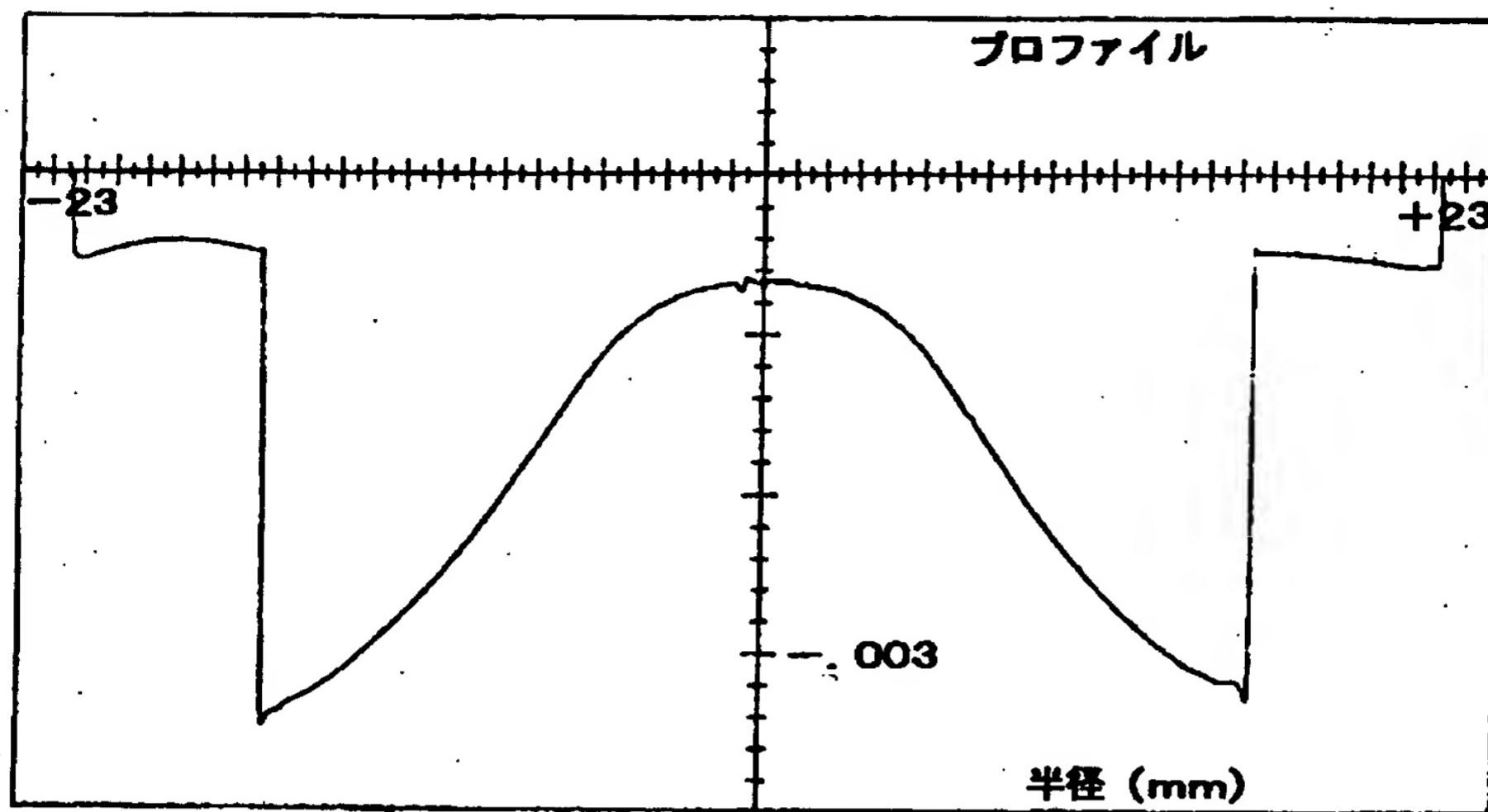
(a)



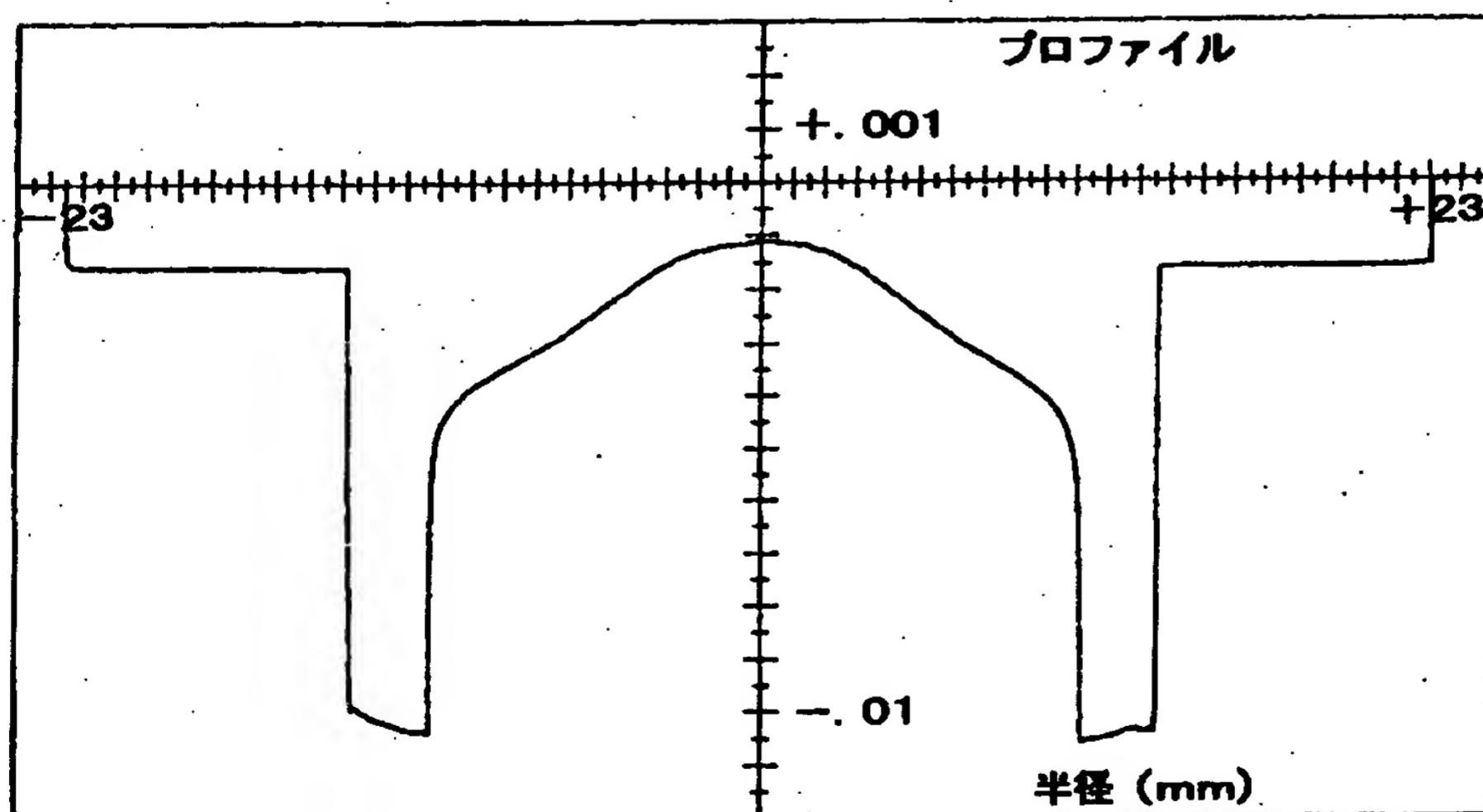
(b)



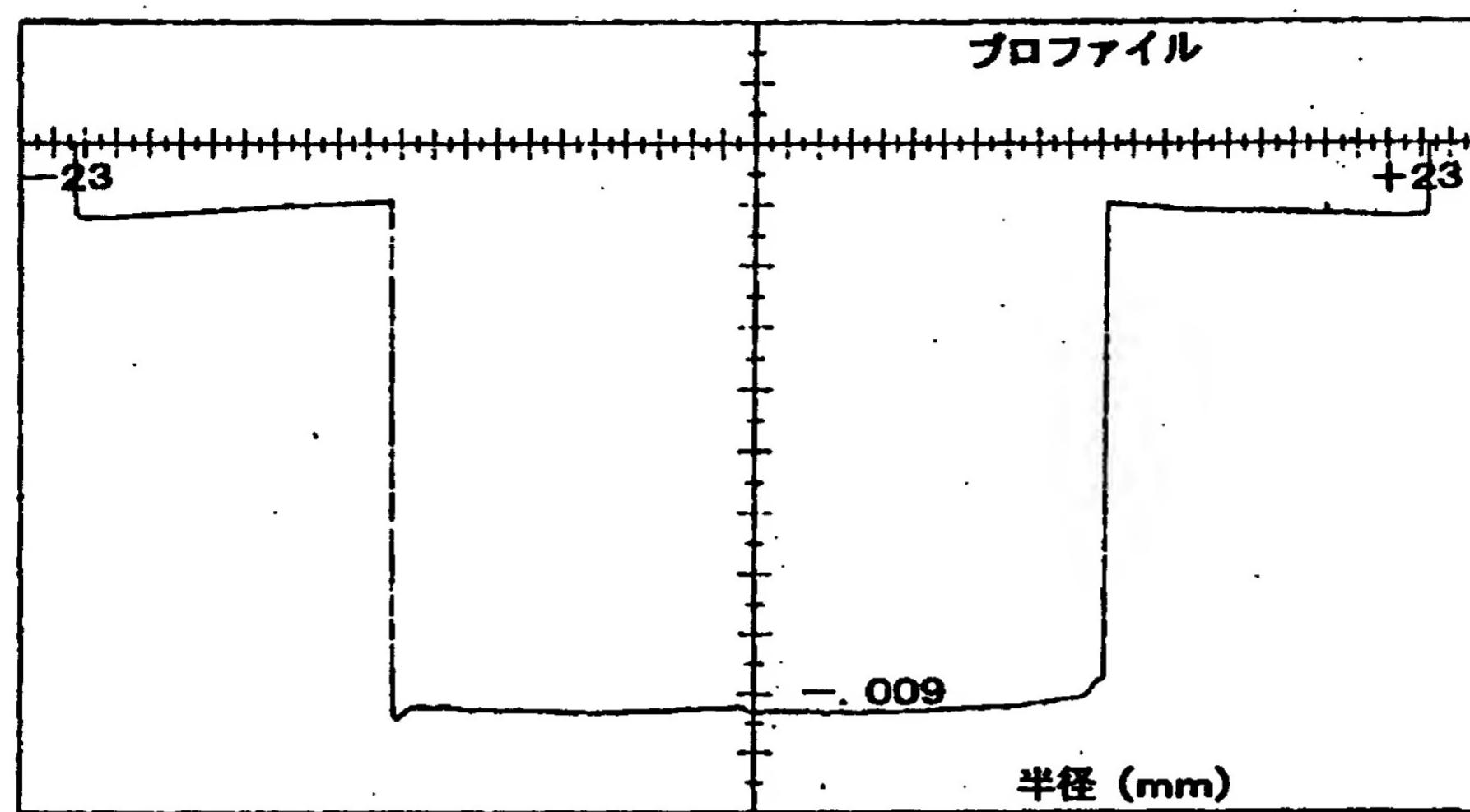
【図4】



【図5】



【図6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 石英ガラス中にフッ素をドープする技術として、所望の屈折率及び屈折率分布を持つハイパワーレーザ用のレーザガイドファイバ、レンズ、マスク等を製造することができるフッ素ドープ石英ガラス母材の製造方法、及びこの方法で製造されたフッ素ドープ石英ガラス母材を提供する。

【解決手段】 少なくとも多孔質ガラス微粒子を堆積して多孔質ガラス母材を製造し、該多孔質ガラス母材にフッ素含有ガス雰囲気下で焼結処理を施して透明ガラス化するフッ素ドープ石英ガラス母材の製造方法において、前記堆積する多孔質ガラス母材の密度を、 $0.15\text{ g/cm}^3 \sim 0.4\text{ g/cm}^3$ とすることを特徴とするフッ素ドープ石英ガラス母材の製造方法、及びこの方法で製造されたフッ素ドープ石英ガラス母材。

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号 [000002060]

1. 変更年月日 1990年 8月22日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
氏 名 信越化学工業株式会社